

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-255185

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)11月14日

C 09 J 109/02  
C 08 L 61/06  
63/00J E C A  
L M U  
N J W6917-4J  
8215-4J  
8416-4J※

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 アディティブ法プリント配線板用の接着剤

⑯ 特 願 平2-53044

⑰ 出 願 平2(1990)3月5日

⑱ 発 明 者 高 根 沢 伸 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

⑲ 発 明 者 岩 崎 順 雄 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

⑳ 発 明 者 岡 村 寿 郎 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

㉑ 発 明 者 天 野 達 也 千葉県野田市中里200番地 日立化成ポリマー株式会社野田工場内

㉒ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉓ 代 理 人 弁理士 廣 瀬 章

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

アディティブ法プリント配線板用の接着剤

## 2. 特許請求の範囲

1. 必要な回路パターンを無電解めっきによって形成するプリント配線板に用いる以下の成分からなる接着剤。

A. メタクリル酸グリシジルを有するアクリロニトリルブタジエンゴム。

B. アルキルフェノール樹脂。

C. エポキシ樹脂。

D. メタクリル酸グリシジルとエポキシ樹脂とを同時に架橋する架橋剤。

2. 有機溶剤を除く固形分で、メタクリル酸グリシジルを有するアクリロニトリルブタジエンゴムが30～70重量%、アルキルフェノール樹脂が10～40重量%、エポキシ樹脂が5～50重量%、メタクリル酸グリシジルとエポキシ樹脂とを同時に架橋する架橋剤が0.01～5重量%の範囲である請求項1記載のアディティブ法プリン

ト配線板用の接着剤。

3. メタクリル酸グリシジルとエポキシ樹脂とを同時に架橋する架橋剤として、3フッ化ホウ素アミン錯体化合物を使用した請求項1記載のアディティブ法プリント配線板用の接着剤。

## 3. 発明の詳細な説明

## 《産業上の利用分野》

本発明は、耐電食性と接着剤の保存安定性に優れたアディティブ法プリント配線板用の接着剤に関する。

## 《従来の技術》

周知のように、アディティブ法によるプリント配線板は、接着剤付絶縁基板上に無電解めっきで必要な配線パターンを形成するものである。

例えば、めっき触媒を含有する積層板などの絶縁基板上に、めっき触媒を含有する接着剤層を設け、回路形成部以外をめっきレジストによりマスクした後、無電解めっきの前処理として、クロム硫酸などの酸化性エッチング液で回路形成部の接着剤層表面を選択的に化学粗化する。

そして、中和および水洗工程を経て無電解銅めっき液に浸漬し、回路部に銅を析出させて配線パターンを形成する。

このようなアディティブ法によるプリント配線板用の接着剤としては、一般に、析出銅めっきとの接着性に優れたアクリロニトリルブタジエンゴムや両末端にカルボキシル基を含有するアクリロニトリルブタジエンゴムを主成分とし、かつ耐熱性を確保するためにアルキルフェノール樹脂あるいはエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂成分を配合し、また接着剤塗膜の補強および化学粗化のために無機充填剤などを適宜配合した接着剤が提案されてきた。

例えば、このような接着剤に関する技術を開示するものとして特公昭48-24250号公報、特公昭45-9843号公報、特公昭45-9996号公報、特公昭55-16391号公報、特公昭52-31539号公報、特開昭51-28668号公報などがある。

《発明が解決しようとする課題》

きな効果が認められる。

しかし、この手法では、工程数の増加によるコスト上昇の問題が発生する。

本発明は、このような問題について鋭意研究、検討の結果なされたもので、耐電食性に優れ絶縁基板の表面における絶縁劣化に有効で、かつ高密度配線に適したアディティブ法プリント配線板用の接着剤を提供するものである。

《課題を解決するための手段》

本発明は、(A)メタクリル酸グリシジルの含有するアクリロニトリルブタジエンゴムと、(B)アルキルフェノール樹脂と、(C)エポキシ樹脂と、(D)メタクリル酸グリシジルとエポキシ樹脂とを同時に架橋する架橋剤とを必須成分として含有するアディティブ法プリント配線板用の接着剤に関する。

本発明に用いるメタクリル酸グリシジルの含有するアクリロニトリルブタジエンゴムは、アクリロニトリルブタジエンにメタクリル酸グリシジルの共重合させたものである。

ところで、近年、電子機器の小型化、軽量化に伴い配線の高密度化が要求されており、それに伴ってスルーホール間隔も狭くなってきている。

その結果、隣接する配線導体またはスルーホール内壁の導体の間に生じる電界によって、その導体を支持する絶縁基材表面または内部に残る各種の処理液が活性化され導体の移行が進み、電食が起こりやすくなるため、導体の間隔を0.15mm以下にすることができず、またスルーホールの間隔を狭くすることができない。

したがって、高密度配線を行なうには、導体の幅のみを小さくしなければならず、配線密度を高くするのに限界を生じてきている。

この電食は、絶縁基板表面に設けられた接着剤塗膜の中に含まれるイオン性不純物、あるいはアディティブ法固有の処理液によって高温多湿な環境で配線導体に電界が加えられたときに、銅が移行することによって起こるものと考えられる。

この電食を解決するために、無電解ニッケルめっき工程を配線板製造工程に設けると、極めて大

メタクリル酸グリシジルの含有量は、特に限定するものではないが、3重量%以上含有するものが好ましい。

また、接着剤の有機溶剤を除く固形分のうち、メタクリル酸グリシジルの含有するアクリロニトリルブタジエンゴムの配合量は30重量%未満では析出した銅との接着力が低下し易く、70重量%以上では耐熱性が劣化するため30～70重量%が好ましい。

アルキルフェノール樹脂としては、P-フェノール、P-キュミルフェノール、またはアミルフェノール、プチルフェノール、Sec-ブチルフェノールまたはオクチルフェノールなどのP-置換アルキルフェノールを用いる。

また、接着剤の有機溶剤を除く固形分の配合量は、10～40重量%の範囲が好ましい。

アルキルフェノールが10重量%未満では、アクリロニトリルブタジエンゴムとの架橋が不十分で耐熱性が低下し、40重量%以上では析出しためっき銅との接着力が低下する。

エポキシ樹脂としては特に制限がなく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などどのようなものでも用いることができる。

また、接着剤の有機溶剤を除く固形分の配合量は、5～50重量%の範囲が好ましい。

5重量%未満では耐電食性が低下し、50重量%以上では析出しためっき銅との接着力が低下する。

メタクリル酸グリシジルとエポキシ樹脂とを同時に架橋する架橋剤としては、3フッ化ホウ素アミン錯体化合物が使用できる。

3フッ化ホウ素アミン錯体化合物としては、3フッ化ホウ素・モノエチルアミン、3フッ化ホウ素・トリエチルアミン、3フッ化ホウ素・ベンジルアミン等を用いる。

接着剤の有機溶剤を除く固形分の配合量は、0.01～5重量%の範囲が好ましい。

3フッ化ホウ素アミン錯体化合物の配合量が0.01重量%未満では、メタクリル酸グリシジルお

よびエポキシ樹脂の架橋が不十分であり耐電食性が向上しない。

また、5重量%以上では、耐熱性と接着剤の保存安定性が低下する。

本発明において、接着剤中に無電解めっきの核となるめっき触媒を含有することができる。

めっき触媒としては、元素周期率表の8、1Bおよび2B族の金属の塩あるいは酸化物が使用できる。

例えば、白金、パラジウム、銅などの化合物が用いられ、固体粒子あるいは有機溶剤に、溶解または他の樹脂とともに溶解分散させた溶液状態として、接着剤中に混合することができる。

接着剤中に含有される触媒の量は、接着剤固形分中に0.001～2.5重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.01～0.5重量%である。

また、無機充填剤は、化学的粗化工程で凹凸を作りやすく、したがって接着性を向上させ得るものであり、適宜含有させることができる。

例えば、微粉末シリカ、ケイ酸ジルコニウム、シリカ、炭酸カルシウム、タルクなどが使用できる。

上記接着剤の各成分は、有機溶媒中で混練混合され溶液状混合物に調整されるが、有機溶剤としては、トルエン、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、キシレン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチルなどの1種以上が使用できる。

本発明に係る接着剤を使用する絶縁基板としては、フェノール樹脂系またはエポキシ樹脂系樹脂積層板、あるいは無機系または有機複合物からなる基材等が用いられ、前記接着剤が塗布され120℃～190℃程度の温度で加熱乾燥が行なわれる。

接着剤塗膜の厚さは、10μm～50μm程度となるように塗布される。

無電解めっきを析出させるに際しては、接着剤表面を化学的に粗化して接着に適した形状にする

とともに、無電解めっきの触媒を表面に露出させる。

化学的粗化に用いる処理液は、クロム酸-硫酸、クロム酸-硫酸-フッ化ナトリウム、ホウフッ化水素酸-重クロム酸などが使用できる。

無電解めっき浴としては、一般の銅をめっき膜として形成できるものが使用される。

配線板の電子部品搭載穴や導通のための穴あけは、パンチプレスあるいはNCドリルマシンを使用して行なわれる。

パターン形成は、めっきレジストをスクリーン印刷、あるいはフォトマスクを紫外線硬化し現像して形成する。

これらめっきレジストの形成は、化学的粗化処理工程の前あるいは処理した後で行なわれる。

#### 《作用》

本発明の組成による接着剤を使用した場合には、メタクリル酸グリシジルを有するアクリロニトリルブタジエンゴムが、フェノール樹脂との反応以外にエポキシ基の開環重合を起こすので、ゴムの

架橋度が上がる。

その結果、電界下での銅イオンの移動が抑制され、絶縁特性を向上することができる。

また、3フッ化ホウ素アミン錯体化合物とエポキシ基との反応は常温で安定であるため、接着剤の保存安定性を向上することができる。

#### 《実施例》

##### (実施例 1)

以下の組成を、ニーダおよび攪拌機を用いて酢酸セロソルブとメチルエチルケトンの混合溶液に溶解させて、固形分 25% の接着剤溶液を作成した。

A. メタクリル酸グリシジルを有するアクリロニトリルブタジエンゴム (日本ゼオン社製)

: 60 重量部

B. アルキルフェノール樹脂、ヒタノール 2400 (日立化成工業製; 商品名)

: 25 重量部

C. エポキシ樹脂、エピコート 1001 (油化シェルエポキシ樹脂製; 商品名)

この露出した接着剤を化学処理するために、クロム酸硫酸 (クロム酸: 55 g/ℓ、硫酸: 300 mℓ/ℓ) に 40℃ で 15 分間浸漬し、水洗して中和した。

次に、無電解銅めっき液 CC-41 めっき液 (日立化成工業製; 商品名) に浸漬して、厚さ約 35 μm の無電解銅を形成し、アディティブ法プリント配線板の試験片を作成した。

##### (実施例 2)

アルキルフェノール樹脂として、SP-126 (スケネクタディ社製; 商品名) を 30 重量部用い、ノボラック型エポキシ樹脂として DEN 438 (ダウケミカル社製; 商品名) を 20 重量部にしたほかは、実施例 1 と同様とした。

##### (比較例 1)

実施例 1 において、メタクリル酸グリシジル変性アクリロニトリルブタジエンゴム (日本ゼオン社製) の代わりに、非メタクリル酸グリシジリアルクリロニトリルゴム N-1032 (日本ゼオン社製; 商品名) を使用した以外は、実施例 1 と同様

: 20 重量部

D. 3フッ化ホウ素アミン錯体化合物、BF<sub>3</sub>-MEA (橋本化成社製; 商品名)

: 5.0 重量部

E. 無電解めっき触媒、PEC-8 (日立化成工業製; 商品名)

: 6 重量部

F. 充填剤、クリスタライト V X-X (御龍森製; 商品名)

: 30 重量部

この接着剤溶液を、ガラスエポキシ基板 LE-168 (日立化成工業製; 商品名) の両面に、乾燥後の厚さが約 25 μm となるように浸漬塗布し、170℃ で 60 分間加熱硬化し、接着剤付絶縁基板を作成した。

この基板に、無電解めっき用フォトリソレジスト SR-3000 (日立化成工業製; 商品名) をラミネートし、紫外線で露光・現像して、導体幅と導体間隔がともに 0.2 mm のクシ形パターンと、5 mm 幅のパターンおよび 1 辺が 25 mm のパターンに、接着剤が露出されるように無電解めっき用レジストを形成した。

とした。

##### (比較例 2)

実施例 1 において、3フッ化ホウ素アミン錯体化合物 BF<sub>3</sub>-MEA (橋本化成社製; 商品名) の代わりに、イミダゾール化合物 2NZ (西園化成社製; 商品名) を使用した以外は、実施例 1 と同様とした。

以上のようにして作成した接着剤を、それぞれ 50℃ の恒温水槽に放置して 30 日後にサンプリングし、粘度経時変化を調べた。

粘度上昇率が 50% 未満を○、50% 以上 100% 未満を△、100% 以上を×とした。

また、配線板としての試験片は、以下のようにして試験して評価した。

##### 〔耐電食性試験〕

85℃、85% RH のもとで、導体幅と導体間隔がともに 0.2 mm のクシ形パターンの電極間に、直流電圧 100 V を連続して印加し、所定時間後の絶縁抵抗値を測定した。

なお、試験中に電極間に水滴が付着するのを防

止するために、電極間上にはんだレジストを全面印刷塗布した。

〔ピール強度試験〕

5mm幅のパターン導体を、JIS-C-6481に準拠して測定した。

〔はんだ耐熱性試験〕

25mm角の全面めっき銅基板を、JIS-C-6481に準拠して、260℃でふくれが発生するまでの時間を調べた。

以上の結果を第1表に示す。

第1表

| 例                 |        | 実施例                | 実施例                | 比較例                | 比較例                |
|-------------------|--------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 項目                |        | 1                  | 2                  | 1                  | 2                  |
| 絶縁抵抗<br>$\Omega$  | 初期値    | $5 \times 10^{12}$ | $7 \times 10^{12}$ | $7 \times 10^{11}$ | $4 \times 10^{12}$ |
|                   | 300時間後 | $2 \times 10^{12}$ | $2 \times 10^{12}$ | $5 \times 10^6$ 以下 | $8 \times 10^{12}$ |
| ピール強度<br>(kgf/cm) |        | 1.9                | 1.8                | 2.1                | 2.0                |
| はんだ耐熱性<br>(秒)     |        | 180以上              | 180以上              | 180以上              | 180以上              |
| 接着剤の保存安定性         |        | ○                  | ○                  | ○                  | ×                  |

〔発明の効果〕

以上に説明したように、本発明による組成によれば、耐電食性に優れ、かつ接着剤の保存安定性に優れたアディティブ法プリント配線板用の接着剤を提供することができる。

代理人 弁理士 廣瀬 章

第 1 頁の続き

@Int. Cl.<sup>5</sup>

C 09 J 109/02

161/06

163/00

H 05 K 3/18

識別記号

庁内整理番号

J D S C

6917-4 J

J E J B

6917-4 J

8215-4 J

J F P

8416-4 J

A

6736-4 E